

Degradasi Fotokatalisis Limbah Fenol dengan Komposit TiO_2 -Precipitated Calcium Carbonate (Slamet)

Akreditasi LIPI Nomor : 452/D/2010

Tanggal 6 Mei 2010

DEGRADASI FOTOKATALISIS LIMBAH FENOL DENGAN KOMPOSIT TiO_2 -PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE

Slamet¹, Rahyani Ermawati², Emmy Ratnawati², Siti Naimah²,
Irma Rumondang² dan Muhammad Ibadurrohman¹

¹Departemen Teknik Kimia, FT-UI

Kampus UI, Depok 16424

²Balai Besar Kimia dan Kemasan, Kementerian Perindustrian

Jl. Kimia No. 1, Pekayon Pasar Rebo, Jakarta

E-mail: slamet@che.ui.ac.id

ABSTRAK

DEGRADASI FOTOKATALISIS LIMBAH FENOL DENGAN KOMPOSIT TiO_2 -PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE. Degradasi limbah fenol dengan proses fotokatalisis menggunakan nanokomposit TiO_2 -Precipitated Calcium Carbonate (PCC) telah dilakukan dalam sistem foto reaktor *batch* yang dilengkapi dengan sejumlah lampu *ultra violet*. Nanokomposit TiO_2 -PCC disintesis dari nanopartikel TiO_2 komersial (Degussa P25) dan PCC lokal (Padang dan Yogyakarta). Masing-masing PCC dikombinasikan dengan TiO_2 dengan variasi komposisi rasio berat TiO_2 :PCC sebesar 0:100, 10:90, 80:20 dan 100:0. Nanokomposit TiO_2 -PCC kemudian dikarakterisasi dengan X-Ray Diffractometer (XRD), Particle Size Analyzer (PSA) dan Scanning Electron Microscope (SEM). Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa PCC vaterite memiliki kinerja yang paling optimal diantara jenis PCC lainnya. Dalam komposit TiO_2 -PCC, peran PCC lebih dominan sebagai penyangga, bukan adsorben. PCC saja tidak mampu menurunkan konsentrasi limbah fenol, namun kinerjanya meningkat tajam dengan penambahan sedikit TiO_2 . Nanokomposit 10% TiO_2 -PCC vaterite dapat mendegradasi secara sempurna larutan 10 ppm fenol dalam waktu sekitar 80 menit. Penggunaan PCC sebagai penyangga TiO_2 juga memiliki nilai lebih dalam hal separasi katalis dari sistem limbah cair di akhir reaksi, karena TiO_2 -PCC cenderung mudah membentuk endapan sehingga proses pemisahan katalis lebih mudah dilakukan.

Kata kunci : Adsorpsi, Fotokatalisis, Fenol, Precipitated Calcium Carbonate (PCC), TiO_2

ABSTRACT

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PHENOL WASTEWATER USING TiO_2 -PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE COMPOSITE. Degradation of phenol wastewater by photocatalytic process using TiO_2 -PCC nanocomposite has been carried out in the batch photo-reactor system equipped with UV lamps. TiO_2 -PCC nanocomposites were synthesized from commercial TiO_2 nanoparticles (Degussa P25) and local PCC (Padang and Yogyakarta). Each PCC was to be combined with TiO_2 by weight ratio composition of PCC: TiO_2 at 0:100, 20:80, 90:10, and 100:0. TiO_2 -PCC nanocomposites have been synthesized and characterized by XRD (X-Ray Diffractometer), PSA (Particle Size Analyzer), and SEM (Scanning Electron Microscope). The results showed that the PCC vaterite showed a better performance than any other types of PCC. In TiO_2 -PCC composite, the PCC is more dominant to take role as a support (rather than adsorbent). PCC was unable to decrease the concentration of phenol wastes, but the degradation performance increased sharply with small amount of TiO_2 addition. 10% TiO_2 -PCC vaterite nanocomposite were able to perfectly degrade of 10 ppm phenol solution in about 80 minutes. The use of PCC as a support for TiO_2 were also considered to have an added value in term of catalyst separation from the wastewater system at the end of the reaction, because TiO_2 -PCC tends to form deposits so that it would be easier to separate catalyst from treated pollutant solution.

Key words : Adsorption, Photocatalysis, Phenol, Precipitated calcium carbonate, TiO_2

PENDAHULUAN

Fenol merupakan salah satu jenis polutan organik yang berpotensi merusak lingkungan dan kesehatan. Dalam konsentrasi tertentu keberadaan senyawa ini

dapat menyebabkan gangguan fisiologis terhadap ikan, menghambat beberapa aktivitas mikroorganisme dan beberapa biota laut pada proses nitrifikasi. Senyawa ini

juga memberi efek yang berbahaya terhadap kesehatan manusia [1]. Sebagai limbah, fenol memiliki karakteristik sangat beracun, sulit terdegradasi, dan menyebabkan bau pada air. Fenol dan turunannya merupakan polutan yang banyak dijumpai dalam air limbah dari berbagai industri seperti petrokimia, kimia, farmasi, pestisida, plastik dan industri kertas [2].

Salah satu metode pengolahan limbah organik yang sederhana dan banyak dipakai adalah proses adsorpsi. Namun dalam proses adsorpsi terdapat beberapa kelemahan, yaitu diperlukannya proses regenerasi ketika sudah jenuh dengan senyawa organik, dan polutan yang telah diadsorpsi tidak dapat didegradasi menjadi senyawa lain yang tidak berbahaya seperti CO_2 dan H_2O . Di sisi lain proses fotokatalitik dengan katalis semikonduktor telah terbukti mampu mendegradasi secara efektif berbagai jenis polutan organik menjadi produk inorganik yang aman bagi lingkungan, yaitu CO_2 dan H_2O [3-6]. Berbagai jenis fotokatalis telah diteliti, meskipun TiO_2 merupakan fotokatalis yang paling banyak digunakan [7]. Akan tetapi daya adsorpsi material fotokatalis umumnya rendah, sehingga laju degradasi fotokatalitik relatif lambat. Dengan menggabungkan fotokatalis dan adsorben, kontak fotokatalis dengan polutan diharapkan menjadi lebih efektif. Selain itu, adsorben yang digunakan tidak perlu diregenerasi karena polutan yang menempel pada adsorben akan didegradasi secara *in situ* oleh fotokatalis [8,9].

Kombinasi proses adsorpsi dan fotokatalisis telah terbukti dapat mendegradasi berbagai senyawa organik komponen tunggal dan campuran seperti metil *orange*, aseton, toluen, fenol, formamide, berbagai alkohol alifatik dan berbagai *Volatile Organic Compound* (VOC) serta campuran *BTEX* dan *NO* [10-13].

Di samping itu, penggunaan adsorben tertentu dapat berfungsi juga sebagai penyangga nanopartikel TiO_2 (fotokatalis), sehingga masalah separasi katalis dari limbah cair setelah reaksi dapat dihindari. Berbagai jenis komposit antara TiO_2 dengan material lain telah diteliti, diantaranya *hexaniobate*-titania [14], TiO_2 -*activated carbon* [2,15], dan TiO_2 - B_x [6], akan tetapi komposit antara TiO_2 dengan *PCC* masih jarang diteliti.

Makalah ini akan membahas degradasi fenol dengan menggunakan komposit TiO_2 -*PCC* lokal. Aplikasi TiO_2 -*PCC* lokal untuk degradasi limbah tekstil telah dibahas pada publikasi lain [16]. Diharapkan dapat dikembangkan suatu sistem komposit katalis yang menggabungkan TiO_2 dengan *PCC* (yang merupakan bahan lokal), sehingga dapat meningkatkan nilai tambah

PCC sebagai bahan tambang lokal yang belum dimanfaatkan secara optimal.

METODE PERCOBAAN

Secara umum riset ini dilakukan dalam tiga tahapan, yaitu: sintesis komposit TiO_2 -*PCC*, karakterisasi komposit TiO_2 -*PCC*, dan uji kinerja komposit tersebut untuk degradasi limbah fenol.

Sintesis Komposit TiO_2 -*PCC*

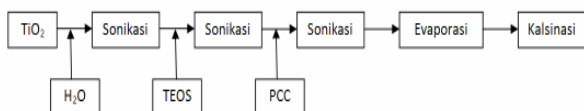
TiO_2 yang digunakan adalah TiO_2 komersial Degussa P-25 (79,23% *anatase*, 20,77% *rutile*, luas permukaan: 53,6 m^2/g) [17]. Adapun *PCC* lokal yang digunakan berasal dari Padang (ukuran 3 μm hingga 52 μm) dan Yogyakarta (ukuran 8 μm hingga 72 μm), yang masing-masing disintesis dan disediakan oleh Universitas Andalas, Sumatera Barat dan Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

Katalis komposit TiO_2 -*PCC* dengan variasi komposisi TiO_2 0 %berat, 10 %berat, 80 %berat dan 100 %berat disintesis dengan melarutkan sejumlah TiO_2 Degussa P-25 ke dalam 100 mL air demin (air bebas mineral) untuk menghasilkan sol TiO_2 . Kemudian sol tersebut diaduk dengan ultrasonikasi selama 10 menit. Setelah mengalami sonikasi, beberapa tetes larutan TEOS (tetra etil orto silikat) ditambahkan ke dalam sol tersebut. Larutan TEOS digunakan sebagai sumber SiO_2 yang berfungsi sebagai perekat antara TiO_2 dengan *PCC*. Oleh karena jumlah TEOS yang ditambahkan sangat sedikit, diperkirakan tidak akan berpengaruh terhadap kinerja komposit TiO_2 -*PCC*. Setelah TEOS ditambahkan, sol kembali diaduk secara ultrasonikasi selama 10 menit. Setelah sonikasi, sejumlah serbuk *PCC* ditambahkan ke dalam sol TiO_2 , kemudian dievaporasi di atas *hot plate magnetic stirrer*. Setelah *slurry* TiO_2 -*PCC* berbentuk pasta agak kering, kemudian dikalsinasi pada suhu 250°C selama 1 jam. Tahapan proses preparasi katalis komposit TiO_2 -*PCC* dapat diilustrasikan pada Gambar 1.

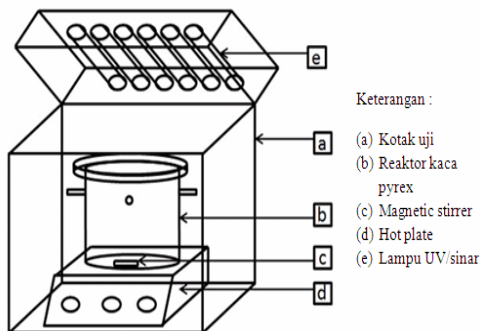
Setelah proses sintesis katalis selesai, serbuk komposit kemudian ditimbang untuk melihat bahan yang hilang selama proses. Hasil pengukuran berat katalis yang disintesis dapat dilihat pada Tabel 1, yang menunjukkan bahwa terjadi kehilangan massa katalis

Tabel 1. Berat katalis sebelum dan setelah sintesis

Jenis komposit TiO_2 - <i>PCC</i>	Berat TiO_2 (g)	Berat <i>PCC</i> (g)	Berat akhir TiO_2 - <i>PCC</i> (g)
PCC Calsite (Padang)	10% TiO_2	0,5	4,5
	80% TiO_2	4,0	1,0
PCC Yogya	10% TiO_2	0,5	4,5
	80% TiO_2	4,0	1,0
PCC Veterite (Padang)	10% TiO_2	0,5	4,5



Gambar 1. Bagan alir sintesis nanokomposit TiO_2 -*PCC*.



Gambar 2. Foto reaktor batch untuk uji degradasi limbah fenol

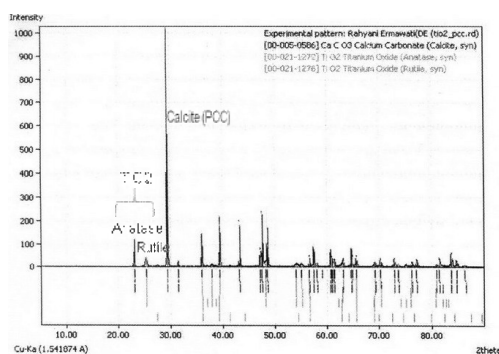
selama proses preparasi sebesar 5% hingga 25%. Hal ini mungkin terjadi karena *PCC* yang digunakan memiliki kandungan air yang cukup tinggi sehingga kehilangan massa ini terjadi akibat menguapnya sebagian atau seluruh air yang terdapat di dalam *PCC* selama proses evaporasi dan/atau kalsinasi.

Karakterisasi Komposit TiO_2 -*PCC*

Komposit TiO_2 -*PCC* yang telah disintesis dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffractometer (XRD)* Philips PW 1710 dengan radiasi $\text{CuK}\alpha$ yang beroperasi pada tegangan 30 kV dan arus 40 mA, *Particle Size Analyzer (PSA)* Delsa Nano S with cell assembly for sizing, dan *Scanning Electron Microscope (SEM)* JEOL-JED-2200 yang beroperasi pada 20 kV. Karakterisasi *XRD* dilakukan untuk mengetahui struktur kristal yang terdapat pada komposit, sedangkan *PSA* dan *SEM* masing-masing untuk mengetahui ukuran partikel dan morfologi komposit.

Uji Degradasi Fenol

Uji kinerja katalis komposit TiO_2 -*PCC* dilakukan untuk melihat aktivitasnya dalam mendegradasi limbah fenol di dalam reaktor batch. Reaktor yang digunakan terdiri dari tabung kaca pyrex yang dilengkapi dengan *magnetic stirrer* dan *hotplate*. Reaktor berada di dalam kotak uji yang dilengkapi dengan sejumlah lampu UV-A jenis *black light lamp* sebagai sumber foton. Skema reaktor dan kotak uji dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 3. Hasil karakterisasi *XRD*

Larutan fenol dan katalis komposit dengan konsentrasi tertentu dimasukkan ke dalam reaktor untuk didegradasi selama 2 jam. Sampel larutan fenol diambil pada menit ke-0, 10, 20, 30, 50, 70, 90, dan 120 untuk dianalisis konsentrasi fenol sisa. Perubahan konsentrasi fenol yang didegradasi dianalisis dengan menggunakan *UV-VIS Spectrophotometer*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Komposit TiO_2 -*PCC*

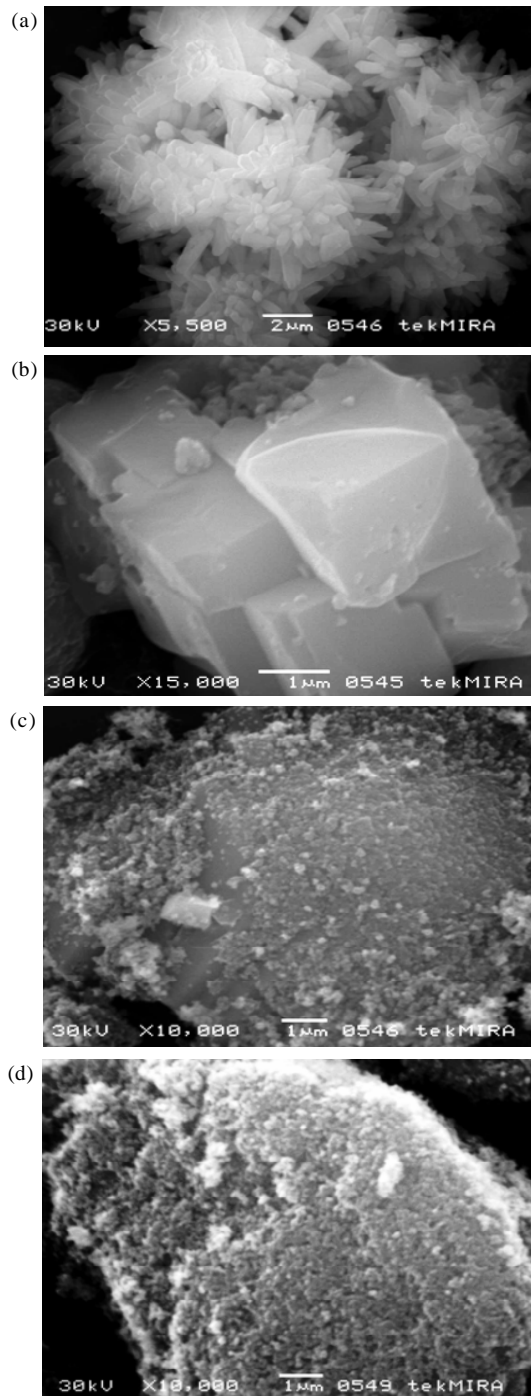
Karakterisasi *XRD*, *PSA*, dan *SEM* hanya dilakukan terhadap *PCC* Padang dan komposit TiO_2 -*PCC* Padang, sedangkan *PCC* Yogyakarta hanya digunakan sebagai pembanding. Oleh karena itu jenis kristal *PCC* Yogyakarta belum bisa diidentifikasi. Dari informasi yang ada diperkirakan jenis kristal *PCC* Yogyakarta adalah *calcite*.

Pola difraksi *XRD* dari komposit yang telah disintesis ditunjukkan pada Gambar 3. Puncak yang muncul pada sudut difraksi $2\theta = 25,3^\circ$ dan $27,4^\circ$ masing-masing merujuk pada kristal TiO_2 *anatase* dan *rutile* dengan intensitas yang identik dengan komposisinya pada TiO_2 komersial (Degussa P25). Adapun puncak yang muncul pada $2\theta = 29^\circ$ merujuk pada kandungan *PCC* (kristal *calcite*) yang digunakan sebagai adsorben/penyangga pada sistem katalis komposit TiO_2 -*PCC*. Hasil karakterisasi *XRD* tersebut membuktikan bahwa komposit yang telah disintesis memang terdiri dari TiO_2 (yang ditunjukkan oleh kristal *anatase* dan *rutile*) dan *PCC* (adanya kristal *calcite*).

Hasil karakterisasi ukuran partikel dengan *Particle Size Analyzer (PSA)* disajikan pada Tabel 2, yang menunjukkan bahwa TiO_2 Degussa P25 memiliki ukuran partikel (agregat) yang terkecil ($5,7 \mu\text{m}$). Ukuran partikel tunggal dari TiO_2 Degussa P25 sebenarnya sekitar 30 nm [18], namun yang terukur oleh *PSA* merupakan agregat (kumpulan dari sejumlah partikel tunggal). Di antara semua jenis *PCC*, *PCC Vaterite* memiliki ukuran agregat yang terkecil ($12,34 \mu\text{m}$). Semakin kecil ukuran agregat maka semakin besar luas permukaan kontak dengan polutan, sehingga dari aspek ini komposit yang paling potensial memberikan aktivitas optimal pada

Tabel 2. Ukuran partikel katalis hasil karakterisasi *PSA*

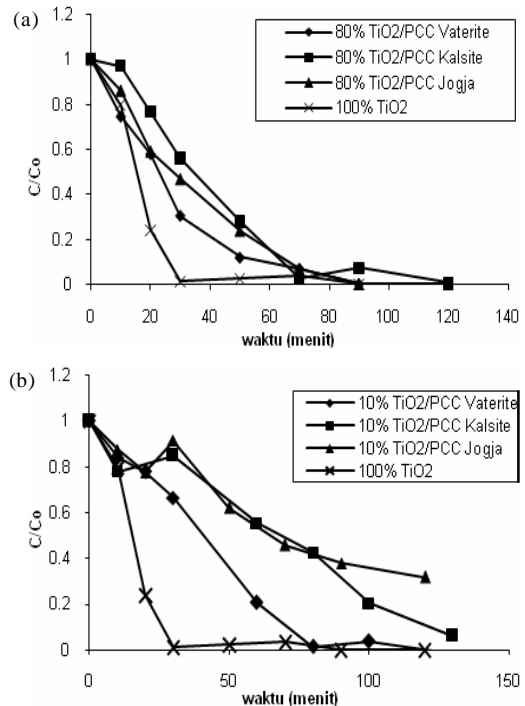
Sampel	Ukuran partikel (μm)		
	Size range	Mean size	Median size
PCC Calcite (Padang)	5,12-51,47	17,77	17,07
PCC Vaterite (Padang)	3,14-21,43	12,34	11,45
PCC Yogya	8,89-71,89	23,57	19,35
TiO_2	0,10-15,17	5,70	5,59



Gambar 4. Morfologi Partikel Hasil Karakterisasi SEM : (a). PCC Vaterite, (b). PCC Calcite (c). TiO_2 -PCC Vaterite, dan (d). TiO_2 -PCC Calcite

degradasi limbah fenol adalah komposit TiO_2 -PCC Vaterite.

Morfologi partikel komposit hasil karakterisasi SEM dapat dilihat pada Gambar 4. Gambar 4(a) PSA menunjukkan morfologi partikel PCC Vaterite. Jika dilihat dari morfologinya, PCC Vaterite memiliki luas permukaan yang jauh lebih besar dari PCC Calcite seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 4(b), Gambar 4(c) dan Gambar 4(d) berturut-turut adalah morfologi komposit TiO_2 -PCC Vaterite dan



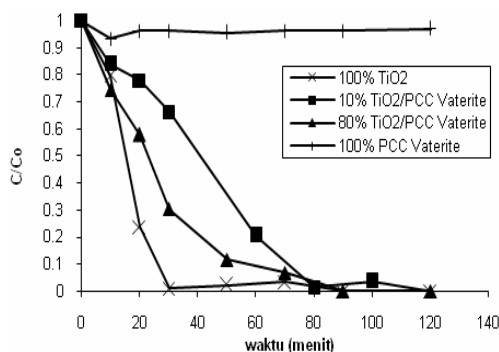
Gambar 5. Aktivitas nanokomposit pada berbagai jenis PCC: (a). 80 % TiO_2 , (b). 10 % TiO_2

TiO_2 -PCC Calcite. Gambar tersebut memperlihatkan pola dispersi strukturmikro dari TiO_2 pada permukaan partikel PCC. Dari gambar tersebut, terlihat bahwa homogenitas partikel TiO_2 pada permukaan PCC Vaterite dan porositas nanokomposit TiO_2 -PCC Vaterite relatif lebih baik jika dibandingkan dengan nanokomposit TiO_2 -PCC Calcite. Dari hasil karakterisasi PSA dan SEM juga dapat disimpulkan bahwa perpaduan antara TiO_2 dan PCC membentuk komposit namun belum nanokomposit, karena ukuran agregat yang terbentuk masih dalam orde mikron.

Pengaruh Jenis PCC

Kinerja komposit TiO_2 -PCC diuji untuk mendegradasi senyawa fenol. Gambar 5 dan Gambar 6 menunjukkan kinerja dari berbagai komposit tersebut. C_0 dan C masing-masing menunjukkan konsentrasi awal fenol dan konsentrasi fenol pada waktu tertentu, dengan satuan ppm.

Pengaruh jenis PCC dalam sistem nanokomposit terhadap aktivitas fotokatalitik pada degradasi fenol dapat dilihat pada Gambar 5. Dari Gambar 5(a). (TiO_2 80%, untuk semua jenis PCC) menunjukkan bahwa pada 20 menit pertama, penggunaan fotokatalis TiO_2 telah memberikan konversi sebesar 80 %, sedangkan komposit TiO_2 -PCC Calcite menghasilkan 20 % konversi serta TiO_2 -PCC Vaterite dan TiO_2 -PCC Yogyakarta menghasilkan 40 % konversi. Konversi 100% dicapai selama 30 menit oleh fotokatalis TiO_2 dan 90 menit oleh semua jenis komposit.



Gambar 6. Pengaruh komposisi nanokomposit

Pada Gambar 5(b) (TiO_2 10%, untuk semua jenis *PCC*), terlihat bahwa pada 20 menit pertama, penggunaan fotokatalis TiO_2 telah memberikan konversi sekitar 80% sedangkan semua jenis komposit menghasilkan konversi sekitar 20%. Konversi 100% dicapai selama 30 menit oleh fotokatalis TiO_2 dan 80 menit oleh komposit TiO_2 -*PCC Vaterite*, sedangkan konversi 100% tidak tercapai sampai waktu reaksi selesai baik untuk komposit TiO_2 -*PCC Calcite* maupun TiO_2 -*PCC Yogyakarta*.

Secara umum Gambar 5 menunjukkan bahwa kinerja paling optimal ditunjukkan oleh penggunaan TiO_2 saja (tanpa *PCC*). Namun, dari ketiga jenis *PCC* yang digunakan, komposit yang menggunakan *PCC Vaterite* menunjukkan kinerja yang lebih baik dari jenis *PCC* lainnya. Hal ini sesuai dengan hasil karakterisasi *PSA* dan *SEM* yang menunjukkan bahwa *PCC Vaterite* memiliki ukuran partikel/kristal yang paling kecil, sehingga dapat mendispersikan nanopartikel TiO_2 lebih baik (merata).

Pengaruh Komposisi Komposit

Pengaruh komposisi komposit terhadap aktivitas fotokatalitik pada degradasi fenol dapat dilihat pada Gambar 6, yang menunjukkan bahwa penggunaan *PCC* saja tanpa adanya TiO_2 tidak menunjukkan penurunan konsentrasi limbah fenol. Meskipun *PCC* merupakan salah satu jenis senyawa adsorben, *PCC* tidak menunjukkan kinerja adsorpsi terhadap fenol. Hal ini mungkin terjadi akibat perbedaan kepolaran antara *PCC* (yang bersifat polar) dan fenol (yang bersifat nonpolar).

Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, kinerja degradasi fenol optimal justru ditunjukkan oleh penggunaan TiO_2 saja tanpa kehadiran *PCC*. Laju reaksi degradasi fenol menggunakan TiO_2 lebih cepat 2-4 kalinya jika dibandingkan dengan penggunaan nanokomposit *PCC*- TiO_2 , sedangkan waktu yang dibutuhkan untuk menghasilkan konversi fenol 100% oleh TiO_2 lebih cepat sekitar 3 kali lipat jika dibandingkan nanokomposit.

Hal ini menunjukkan bahwa pada komposit TiO_2 -*PCC*, fungsi *PCC* lebih dominan sebagai

penyangga nanopartikel TiO_2 dan bukan sebagai adsorben. Lain halnya dengan komposit TiO_2 -*activated carbon*, peran karbon aktif lebih dominan sebagai adsorben [2,15].

Meskipun dari sisi kinerja nanokomposit tidak menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang tinggi, hasil ini bisa menjadi titik awal untuk memanfaatkan *PCC* (yang merupakan bahan lokal) dalam aplikasi degradasi polutan, karena meskipun *PCC* tidak dapat mengadsorpsi limbah fenol, namun penambahan sedikit saja TiO_2 dapat meningkatkan kinerja proses degradasi secara signifikan.

Selain itu, dari aspek aplikasi penggunaan *PCC* sebagai penyangga pada nanokomposit TiO_2 -*PCC* memiliki nilai lebih dalam hal separasi katalis pada sistem limbah cair di akhir reaksi. Nanopartikel TiO_2 cenderung seperti larut di dalam limbah cair sehingga sulit untuk dipisahkan di akhir reaksi. Sebaliknya jika TiO_2 dibuat dalam bentuk nanokomposit TiO_2 -*PCC*, maka akan cenderung mudah membentuk endapan di akhir reaksi sehingga proses pemisahan katalis dari sistem limbah lebih mudah dilakukan.

KESIMPULAN

Komposit antara nanopartikel TiO_2 dengan *PCC* lokal telah berhasil disintesis dengan metode yang cukup sederhana. Hasil karakterisasi *XRD* menunjukkan bahwa struktur kristal komposit yang disintesis terdiri dari kristal *anatase* dan *rutile* (menunjukkan keberadaan TiO_2) serta kristal *calcite* (menunjukkan keberadaan *PCC*). Hasil karakterisasi *PSA* dan *SEM* serta uji degradasi fenol menunjukkan bahwa *PCC Vaterite* memiliki kinerja yang paling optimal diantara jenis *PCC* lainnya.

Pada komposit TiO_2 -*PCC*, fungsi *PCC* lebih dominan sebagai penyangga nanopartikel TiO_2 dan bukan sebagai adsorben. *PCC* saja tidak mampu menurunkan konsentrasi limbah fenol, namun kinerjanya meningkat tajam dengan penambahan sedikit saja TiO_2 . Komposit 10% TiO_2 -*PCC Vaterite* dapat mendegradasi larutan 10 ppm fenol dengan konversi hampir 100% dalam waktu sekitar 80 menit.

Dari aspek aplikasi, penggunaan komposit TiO_2 -*PCC* memiliki nilai lebih dalam hal separasi katalis. TiO_2 dalam bentuk komposit TiO_2 -*PCC* cenderung membentuk endapan di akhir reaksi, sehingga lebih mudah dipisahkan dari sistem limbah cair.

UCAPAN TERIMA KASIH

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan banyak terimakasih kepada Ditjen DIKTI serta Balai Besar Kimia dan Kemasan Departemen Perindustrian atas kontribusi finansial dan kerjasamanya dalam penyelenggaraan riset ini.

DAFTAR ACUAN

- [1] SLAMET, S. BISMO, R. ARBIANTI dan Z. SARI, *Jurnal TEKNOLOGI*, **4** (Tahun XX) (2006) 303-311
- [2] SZE-MUN LAM, JIN-CHUNG SIN and ABDUL RAHMAN MOHAMED, *Korean J. Chem. Eng.*, **27** (4) (2010) 1109-1116
- [3] J. MATOS, J. LAINE and J.M. HERRMANN, *Appl. Catal. B: Environ.*, **18** (1998) 282-291
- [4] V.AUGUGLIARO, *Appl. Catal.*, (1998) 7-13
- [5] M. SUBRAMANIAN and A. KANNAN, *Korean J. Chem. Eng.*, **25** (6) (2008) 1300-1308
- [6] L. XIONG, Z.L. HENG, J. XU, D. ZHENG, J. LI, X. LI, J. SUN, Q. LIU, L. NIU, S. YANG and J. XIA, Photocatalytic Degradation of Phenol with Mesoporous $\text{TiO}_2\text{-xB}_x$, *Environ. Chem. Lett.*, DOI 10.1007/s10311-010-0274-2, (2010)
- [7] S. AHMED, M.G. RASUL, W.N. MARTENS, R. BROWN and M. A. HASHIB, Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review, *Water Air Soil Pollut.* DOI 10.1007/s11270-010-0456-3, (2010)
- [8] T. TORIMOTO, S. ITO, S. KUWABATA and H. YONEYAMA, *Environ. Sci. Technol.*, **30** (1996) 1275-1281
- [9] M. MATSUOKA and M. ANPO, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **3** (2003) 225-252
- [10] C.M. BLOUNT, J.A. BUCHOLZ and L.J. FALCONER, *J. Catal.*, **197** (2001) 303-314
- [11] C.H. AO and S.C. LEE, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **161** (2-3) (2004) 131-140
- [12] Y. LI, X. LI, J. LI and J. YIN, *Catal. Commun.*, **6** (10) (2005) 650-655
- [13] J.H. LIU, R. YANG and S.M. LI, *J. Env. Sci.*, **18** (5) (2006) 979-982
- [14] QINGMING WEI and TERUYUKI NAKATO, *J. Porous Mater.*, **16** (2009) 151-156
- [15] R. ERMAWATI, SLAMET, E. RATNAWATI, S. NAIMAH, I. RUMONDANG dan M. IBADURROHMAN, *Jurnal Riset Industri*, **4**(2)(2010)
- [16] SLAMET, H.W. NASUTION, E. PURNAMA, S. KOSELA, J. GUNLAZUARDI, *Catal. Comm.*, **6**(2005) 313-319
- [17] M. J. LOPEZ-MUNOZ, J. AGUADO and B. RUPEREZ, *Res. Chem. Intermed.*, **33** (2007) 377-392